

I, Ikuzo Tanaka, declare as follows:

1. I am a citizen of Japan residing at 24-5, Mejirodai 4-chome, Hachioji-shi, Tokyo, Japan.

2. To the best of my ability, I translated relevant portions of:

Japanese Patent Publication No. 51-40904

from Japanese into English and the attached document is a true and accurate abridged English translation thereof.

3. I further declare that all statements made herein are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

Date: May 23, 2005

Ikuzo Tanaka
Ikuzo Tanaka

ABRIDGED TRANSLATION

Japanese Patent Publication No. 51-40904

Publishing Date: November 6, 1976

Application No. 48-1831

Filing Date: December 29, 1972

Laid-Open No.: JP 49-90371

Laid-Open Date: August 29, 1974

International Classification: B29D 7/24

Inventors: Kentaro Yoda, Koichi Matsunami, Hikoichi Nagano, and
Yoshio Fujii*)

Address: 1300-1, Hon-Katata-cho, Otsu-shi
*) 493-1, Hon-Katata-cho, Otsu-shi

Applicant: TOYOBO CO., LTD.

Address: 8, Hamadori 2-chome, Dojima, Kita-ku, Osaka

Title of the Invention:

METHOD FOR PRODUCING POLYESTER FILM

Problems to be solved by the Invention:

To produce a biaxially stretched polyester film excellent not only in mechanical properties but also in transparency, heat resistance and dimensional stability, the polyester film being produced by sequentially, biaxially stretching an unstretched film composed of at least more than 70 mol % of a repeating unit comprising terephthalic acid and 1, 4-butandiol in a molecule in both longitudinal and latitudinal directions.

Solution:

A method for producing a thermoplastic polyester film composed of at least more than 70 mol % of a repeating unit comprising terephthalic acid

and 1, 4-butandiol in a molecule by biaxial stretching, the method comprising the steps of carrying out the first stretching of an unstretched polyester film at a temperature ranging from the glass transition temperature T_g of the polyester to the melting point minus ($-$) 10°C , the temperature further satisfying such a stretching temperature range as calculated by the following formula (A):

$$T \geq 5000 \sigma - 6400 \quad (\text{Formula A}),$$

wherein T represents a stretching temperature ($^{\circ}\text{C}$) and σ represents a density of the unstretched film (g/ml), respectively, at a stretch ratio of 1.2 times or more and 3.0 times or less, and thereafter followed by carrying out the second stretching at a ratio of 1.2 times or more in a direction perpendicular to the first stretching direction at a temperature higher than the first stretching temperature.

⑤ Int. Cl.²
B 29 D 7/24

⑥ 日本分類
25(5)K 421

⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭51-40904

特 許 公 報

④ 公告 昭和 51 年(1976) 11 月 6 日

庁内整理番号 6613-37

発明の教 1

(全 6 頁)

1

2

⑤ ④ ポリエステルフィルムの製造法

② 特 願 昭 4 8 - 1 8 3 1
③ 出 願 昭 4 7 (1 9 7 2) 1 2 月 2 9 日
公 開 昭 4 9 - 9 0 3 7 1

④ 昭 4 9 (1 9 7 4) 8 月 2 9 日

⑦ 発 明 者 依田賢太郎
大津市本堅田町 1 3 0 0 の 1
同 松波浩一
同所
同 長野日子一
同所
同 藤井芳夫
大津市本堅田町 4 9 3 の 1
⑧ 出 願 人 東洋紡績株式会社
大阪市北区堂島浜通 2 の 8

⑥ 特許請求の範囲

1 テレフタル酸と 1・4-ブタンジオールより生成された繰返し単位を分子鎖中に少なくとも 70 モル%以上含有する熱可塑性ポリエステルの未延伸フィルムを逐次 2 軸延伸するに際し、第 1 段目の延伸を、該ポリマーの 2 次転移点以上ないし、融点より 10℃以上低い温度の範囲で、かつ

$$\text{式 } T \geq 5000 \sigma - 6400 \quad (\text{式 A})$$

(式中 T は延伸温度℃、 σ は未延伸フィルムの密度 g/ml を表わす。) で計算された延伸温度範囲を満たす温度で、延伸倍率を 1.2 倍以上、3.0 倍以下として延伸し、次いで第 1 段目の延伸温度以上の温度で第 1 段目の方向と直角方向に延伸倍率 1.2 以上で第 2 段目の延伸を行なうことを特徴とするポリエステルフィルムの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は機械的性質が優れ、透明性、耐熱性、寸法安定性の良好なポリエステルフィルムの製造方法に関し、さらに詳しくはテレフタル酸と 1・

4-ブタンジオールとから生成された繰返し単位を分子鎖中に少なくとも 70 モル%以上含有するポリエステルからなる未延伸フィルムを縦横両方向に逐次 2 軸延伸することを特徴とするポリエステルフィルムの製造方法に関する。

テレフタル酸と 1・4-ブタンジオールとから得られるポリテトラメチレンテレフタレートは結晶化速度が著しく大きく、耐衝撃性、電気的性質の優れた樹脂として射出成型品用に注目されている。

熱可塑性プラスチックの未配向フィルムを延伸することにより腰の強さ、抗張力、衝撃強度、透明性、電気的性質などが改良され、実用的価値の高いフィルムが得られるのは周知の如くである。しかしながらポリテトラメチレンテレフタレートは結晶化速度が著しく高いためにポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリカプロアミドなどに比較して延伸が極めて困難である。

第 1 図にデイトメーターによつて測定したポリエチレンテレフタレート、ポリカプロアミド、ポリテトラメチレンテレフタレートの各結晶化温度における結晶化速度を示す。第 1 図から明らかな如くポリテトラメチレンテレフタレートの結晶化速度が最も大である。このような結晶化速度の大なるポリマーの未延伸フィルムは逐次 2 軸延伸が著しく困難である。すなわち、第 1 段目の延伸によりフィルム内に第 1 段目の延伸方向に配向した結晶組織が形成され、引続いて行なわれる第 1 段目と直角方向の第 2 段目の延伸の際、フィルムがファイブリル化して破断し易いためである。

本発明者等はポリテトラメチレンテレフタレート未延伸フィルムの逐次 2 軸延伸法について鋭意研究した結果、特定の条件で延伸することによつて均一なフィルムが得られることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明はテレフタル酸と 1・4-ブタンジオールより生成された繰返し単位を分子鎖

3

中に少なくとも70モル%以上含有する熱可塑性ポリエステル未延伸フィルムを逐次2軸延伸するに際し、第1段目の延伸を該ポリマーの2次転移点以上、ないし融点より10℃以上低い温度の範囲で、かつ

$$\text{式 } T \geq 5000\sigma - 6400$$

(式中Tは延伸温度で、 σ は未延伸フィルムの密度 g/ml を表わす。)で計算された延伸温度範囲を満たす温度で延伸倍率を1.2倍以上3.0倍以下として延伸し、次いで第1段目の延伸温度以上の温度で第1段目の方向と直角方向に延伸倍率1.2倍以上で第2段目の延伸を行なうことを特徴とするポリエステルフィルムの製造法である。

本発明においていうポリエステルはテレフタル酸と1,4-ブタンジオールとから生成された繰返し単位を分子鎖中に少なくとも70モル%以上含有するものである。これらのポリエステルの例としてはポリテトラメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート/テトラメチレンイソフタレート共重合体、ポリテトラメチレンテレフタレート/2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体、ポリテトラメチレンセバケート/テトラメチレンテレフタレート共重合体、ポリエチレンテレフタレート/テトラメチレンテレフタレート共重合体などがある。その他の共重合成分としてP-オキシ安息香酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロパンジオールなどの1種以上を用いて合成できる。またこれらのポリエステルに他の重合体、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、安定剤、染料、顔料などを含有してもよい。

本発明において用いる未延伸フィルムの成形は通常のポリエステルフィルム成形法、例えばTダイ法、インフレーション法等によつて行なうことができる。この未延伸フィルムの縦方向の延伸はフィルムの進行方向におかれた周速の異なる2組以上のロール間で行なうことができる。また tenter 内で巾を固定して縦方向に延伸することも可能である。横方向の延伸はフィルムの両端を tenter クリップで把持して tenter 内で行なうことができる。

未延伸フィルムを延伸する時の延伸温度は、未

4

延伸フィルムの2次転移点温度以上ないし、融点より10℃以上低い温度の範囲で、かつ

$$\text{式 } T \geq 5000\sigma - 6400 \quad (\text{式A})$$

5 (式中Tは延伸温度で、 σ は未延伸フィルムの密度 g/ml を表わす。)で計算された延伸温度範囲を満たす温度である。本発明における延伸温度の許容温度より低い温度であるとフィルムを延伸するのに著しく高い応力が発生し、フィルムは破断し易く、また白濁し易くなり、実用速度で延伸することが困難である。また許容温度より高い温度であるとフィルムの熱劣化が起こり効果的な配向を有するフィルムが得られにくく、フィルムが融着して均一な延伸がむづかしい。

さらに延伸温度は未延伸フィルムの密度に大きく影響し、密度の上昇に伴い延伸温度を高くする必要があることが見出された。さもないとフィルムは破断したり、白化したりして均一に延伸することが困難である。

20 延伸速度は特に限定するものではないが、500%/分以上、1000000%/分以下が好ましい。

延伸倍率は均一な延伸フィルムを得るために重要な因子である。第2図に融点225℃、2次転移点40℃、密度1.296 g/ml のポリテトラメチレンテレフタレート未延伸フィルムを巾一定にして120℃で縦方向に5000%/分の速度で1.8倍延伸し、次いで120℃で横方向に5000%/分の速度で3.5倍延伸した際の延伸方向の延伸応力を示した。第2図から明らかなように均一延伸が行なわれるのに必要な最小の延伸倍率は延伸応力が上昇し始める1.2倍であることが理解される。従つて第1段目の延伸倍率は1.2倍以上、好ましくは1.5倍以上にする必要がある。また第1段目の延伸倍率が3倍以上になると第2段目の延伸の際にフィルムは破断するか、仮に延伸が行なわれた場合でも延伸フィルムに著しい延伸ムラが生じるので第1段目の延伸倍率は3倍以下にする必要がある。第2段目の延伸倍率は特に規定しないが、1.2倍以上の範囲が好ましい。

このようにして得られた延伸フィルムはそのままでも良好な性質を示すが、フィルムに熱的寸法安定性をさらに付与する必要がある場合には前記フィルムの延伸温度以上、ないし融点より5℃以

5

上低い温度の範囲の温度で熱処理してもよい。熱処理中フィルムは緊張状態あるいは一定量の弛緩を与えた状態、さらに両者を組合せた状態のいずれも使用できる。この熱処理によつてフィルムの結晶化度が増加し、延伸過程で生じたフィルムの歪が除去され、フィルムの機械的性質、寸法安定性等が良好になる。

以上のように本発明の方法によれば、極めて容易に透明性の高い、優れた機械的性質、電気的性質、耐熱性、耐候性、寸法安定性を有するポリエスチルフィルムを得ることができ、この特性を利用してテープ、写真フィルムベースをはじめ、包装材料、熱線遮断フィルムなど種々の用途に使用できる。

以下実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお実施例中の測定値は次の方法によつて測定した。

(1) 比粘度

フエノール/テトラクロルエタン=60/40 (重量比)の混合溶媒を用い、0.250g/100ml、30℃にて測定した。

(2) 融点

加熱板付偏光顕微鏡を用いて、結晶の偏光が消失する温度を測定し融点とした。昇温速度は2℃/分とした。

(3) 2次転移点

東洋測器機製レオバイブロンDDV-II-B型を用いて2℃/分の昇温速度で測定した。

(4) 密度

ASTM-D1505-63T法に基づいて25℃にて測定した。

(5) ヘーズ

ASTM-D1003-61法に基づいて測定した。

6

(6) 降伏強度、降伏伸び、破断強度、破断伸び

ASTM-D882-64T法により20℃で測定した。

(7) 耐折強度

JIS-P8115法に基づいて荷重1kgで測定した。

(8) 衝撃強度

東洋精機製作所機製フィルムインパクトテスターを用いて20℃で測定した。

実施例 1

比粘度1.0のポリテトラメチレンテレフタレート(PTT)を260℃にて熔融してT-ダイより36℃の冷却ロール上に押出し、厚さ80μ密度1.296、融点226℃、2次転移点40℃の未延伸フィルムを得た。このフィルムを120℃で横方向に1.5倍延伸し、次いで縦方向に3.5倍延伸して均一なフィルムを得た。得られた2軸延伸フィルムは厚み20μ、ヘーズ1.0%、縦方向の降伏強度7kg/mm²、横方向の降伏強度5kg/mm²、縦方向の破断強度23kg/mm²、横方向の破断強度12kg/mm²、衝撃強度12kg·cmであつた。

実施例 2

ポリテトラメチレンテレフタレート/ポリテトラメチレンイソフタレート-95/5(重量比)の共重合体(比粘度1.2)を255℃にて熔融してT-ダイより55℃の冷却ロール上に押出し、厚さ80μ、融点222℃、2次転移点36℃、密度1.284の未延伸フィルムを得た。このフィルムを70℃にて縦方向に3.0倍延伸した後、120℃で横方向に3.0倍延伸した。次いで緊張状態で200℃にて20秒間熱固定して得られたフィルムの物性を未延伸フィルムの物性と比較して第1表に示す。第1表より延伸によつて機械的性質が著しく向上していることが明らかである。

第 1 表

物 性	延 伸 フ イ ル ム		未延伸フィルム
	縦	横	
厚 み μ	13.5		80
ヘーズ %	1.5		1.0
密 度 g/ml	1.305		1.284
降伏強度 kg/mm^2	8	10	3.4
降伏伸度 %	5.4	7.4	3.3
破断強度 kg/mm^2	15	23	6.5
破断伸度 %	170	60	470
衝撃強度 $kg \cdot cm$	8.2		3.2
耐折強度 回	143×10^4	240×10^4	4.6×10^4

実施例 3

比粘度 1.0 のポリテトラメチレンテレフタレート
 を 260℃ にて溶解して T-ダイより 30℃ の
 冷却ロール上に押出し、厚さ 75 μ 、密度
 1.286、融点 226℃、2次転移点 39℃ の未
 延伸フィルムを得た。このフィルムを 100℃ で
 縦方向に 1.8 倍延伸し、次いで 120℃ にて横方
 向に 3.5 倍延伸して均一なフィルムを得た。得ら
 れたフィルムは厚み 12 μ 、ヘーズ 1.2%、縦方
 向の降伏強度 5.8 kg/mm^2 、横方向の降伏強度 6.2
 30 kg/mm^2 、縦方向の破断強度 13 kg/mm^2 、横方向の

破断強度 21 kg/mm^2 、衝撃強度 6.4 $kg \cdot cm$ であつ
 た。

実施例 4

異なつた密度を有するポリテトラメチレンテレ
 フタレート未延伸フィルムを各種の延伸条件で縦
 方向に 5000%/分の速度で延伸した際の延伸
 状況を第 2 表に示す。

第 2 表から明らかなごとく、未延伸フィルムの
 密度によつて最適延伸温度範囲が異なっている。
 未延伸フィルムの密度の上昇に伴い、延伸可能温度
 が上昇した。

第 2 表

実験番号	未延伸フィルム密度 (g/ml)	延伸温度 ($^{\circ}C$)	延伸倍率 (倍)	延伸 状 況	式 A で計算された延伸温度
1	1.286	20	2.0	破 断	$T \geq 30^{\circ}C$
2	"	40	3.0	均一延伸	"
3	"	50	3.0	"	"
4	1.290	40	2.0	破 断	$T \geq 50^{\circ}C$
5	"	50	3.0	均一延伸	"
6	"	60	3.5	"	"
7	1.297	80	2.0	破 断	$T \geq 85^{\circ}C$
8	"	100	3.5	均一延伸	"
9	1.305	110	2.0	破 断	$T \geq 125^{\circ}C$
10	"	120	3.5	不均一延伸	"
11	"	130	4.0	均一延伸	"
12	1.312	140	2.0	破 断	$T \geq 160^{\circ}C$
13	"	150	3.0	不均一延伸	"
14	"	160	3.0	均一延伸	"
15	1.321	190	3.0	破 断	$T \geq 205^{\circ}C$
16	"	205	3.0	均一延伸	"
17	1.330	190	2.0	破 断	$T \geq 250^{\circ}C$
18	"	210	3.0	"	"
19	1.342	215	3.0	"	$T \geq 310^{\circ}C$

図面の簡単な説明

35 した際の延伸方向の延伸応力を示す。

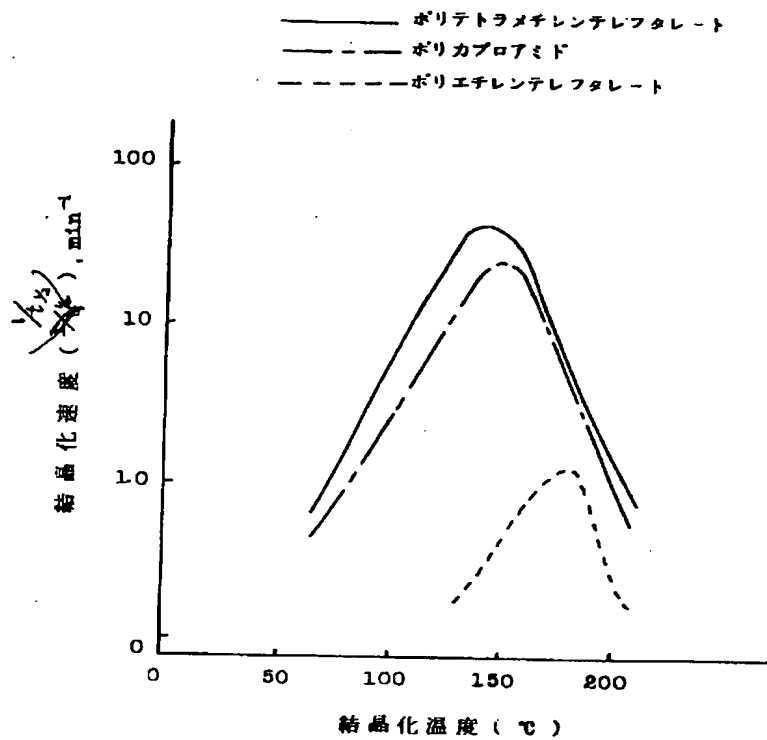
第1図はデイトメーターによつて測定したポリエチレンテレフタレート、ポリカプロアミド、ポリテトラメチレンテレフタレートの各結晶化温度における結晶化速度を示す。第2図はポリテトラメチレンテレフタレート未延伸フィルムを延伸

⑤引用文献

特 公 昭38-24733

40 特 公 昭42-16231

第1図



第2図

